

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DES COLORANTS PIRYLO-CYANINES

I. — Pirylohémicyanines
et colorants polyméthiniques phényl- et furyl-piryliques

par

L. ROOSENS et R. WIZINGER (Bâle)

Extrait du « Bulletin des Sociétés Chimiques Belges » N° 66, 1957

LOUVAIN
IMPRIMERIE CEUTERICK

1957

**BEITRAG ZUR KENNTNIS DER PYRYLOCYANINE
CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DES COLORANTS PYRYLO - CYANINES**

**I. — Pyrylohémicyanines
et colorants polyméthiniques phényl- et furyl-pyryliques**

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
von

LAURENT ROOSENS

aus Antwerpen (Belgien)



Louvain, 1957
Imprimerie Ceuterick

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der

Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. H. Erlenmeyer

Basel, den 23. Mai 1950

Prof. Dr. R. Wizinger
Dekan

Herrn Laurent Roosens wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 23. Mai 1950 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Mai 1950 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel :

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER PYRYLOCYANINE

kann eingesehen oder entliehen werden :

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel ;
2. in der Universitätsbibliothek Basel ;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES COLORANTS PIRYLO-CYANINES

I. — Pirylohémicyanines

et colorants polyméthiniques phényl- et furyl-piryliques (*)

par

L. ROOSENS (**) et R. WIZINGER (Bâle)

SUMMARY

A number of condensation products from 1,2,3,4-tetrahydroxanthylum tetrachloroferrate with polyene aldehydes and from substituted β [4(1,2,3,4-tetrahydroxanthyl)]-acroleins with aromatic amines have been reported and their absorption characteristics described.

Les colorants cyanines peuvent être classés dans le groupe important des sels de carbénium⁽¹⁾ qui comprend également les colorants du triphénylméthane, du diphénylméthane, du xanthène et de l'acridine, et qui est caractérisé par la présence d'un atome carbénium dans une des structures mésomères⁽²⁾.

R. KERN⁽³⁾ a déjà souligné que la classification habituelle des cyanines d'après le nombre de groupes méthines dans la chaîne polyméthinique est peu efficace mais que le nombre de doubles liaisons entre l'auxochrome et le chromophore y joue au contraire un rôle important. La proposition de cet auteur de désigner les colorants cyanines en raison du nombre de doubles liaisons entre l'auxochrome et le chromophore, comme cyanine monoène, diène, triène et en général comme cyanine polyène, contribue à une unification et une simplification de la nomenclature.

(*) Travail réalisé au cours des années 1948/49 à l'Université de Bâle.

(**) Adresse Actuelle: Service de Recherches Chimiques de la S. A. Photo-Produits Gevaert (Mortsel-Anvers).

(1) R. WIZINGER, *J. prakt. Chem.*, [2], **157**, 129 (1949).

R. WIZINGER, « *Organische Farbstoffe* » (Dümmler, Berlin und Bonn, 1933).

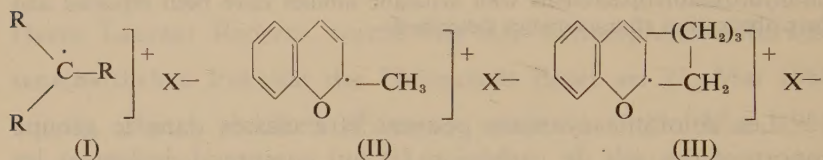
(2) M. J. DEWAR, « *The Electronic Theory of Organic Chemistry* » (Clarendon Press, Oxford, 1949) p. 295.

(3) R. KERN, *Dissertation* (Zürich, 1948).

En remplaçant dans la formule générale des sels de carbénium (I) les restes R par des groupes vinyène portant des auxochromes on obtient les sels de vinyèncarbénium, tels que le chlorhydrate du dianil de l'aldéhyde malonique. La cyclisation de deux ou de quatre de ces auxochromes terminaux conduit à différents types de colorants polyméthiniques, tels que les pyrylocyanines. Celles-ci ont été décrites dans les publications de R. WIZINGER et de ses collaborateurs, O. RIESTER ⁽⁴⁾, W. L. STEVENS ⁽⁵⁾ et O. BURGER ⁽⁶⁾.

O. RIESTER a souligné que l'obtention de pyrylocyanines dérivées d'un sel de 2-méthylbenzopyrylium (II) est en général extrêmement délicate à cause de la grande fragilité de ces colorants et du faible rendement des opérations de synthèse qui y conduisent.

Les colorants correspondants dérivés d'un sel de 1,2,3,4-tétrahydroxanthylum (III) ⁽⁷⁾ sont au contraire beaucoup plus stables.



Le but de notre étude était d'une part la synthèse de nouveaux colorants ne comportant qu'un noyau hétérocyclique par condensation du tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum avec des polyènealdehydes et d'autre part d'obtenir des composés d'arylaminovinylèncarbénium par réaction d'amines aromatiques sur des β [4 (1,2,3,4-tétrahydroxanthyl)]-acroléines substituées.

A) PRODUITS INTERMÉDIAIRES

En 1932 S. BEATTIE, J. M. HEILBRON et F. I. IRVING ⁽⁸⁾ ont décrit la synthèse de cyanines trièneméthiniques portant un atome

⁽⁴⁾ O. RIESTER, *Dissertation* (Bonn, 1937);

R. WIZINGER, *Experientia*, **1**, 29 (1945); *Angew. Chem.*, **51**, 859 (1938).

⁽⁵⁾ W. L. STEVENS, *Dissertation* (Bonn, 1938).

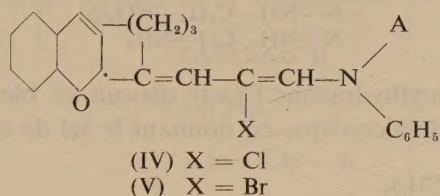
⁽⁶⁾ O. BURGER, *Dissertation* (Zürich, 1946).

⁽⁷⁾ W. BORSCHÉ et A. GEYER, *Liebigs Ann. Chem.*, **393**, 30 (1912); D. W. HILL, *J. chem. Soc.*, **1935**, 1115.

⁽⁸⁾ S. BEATTIE, J. M. HEILBRON et F. I. IRVING, *J. chem. Soc.*, **1932**, 200; voir aussi: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, BP. 353.889 (déposé le 21.1.30 et le 5.6.30).

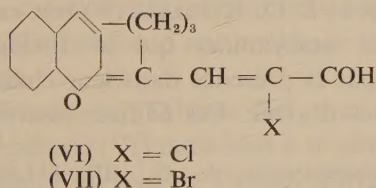
d'halogène sur l'atome de carbone central de la chaîne polyméthynique par condensation de deux mûles d'un sel de méthylcarbénium avec une alpha-halogéno-bêta-anilino-acroléine.

En nous basant sur ce mode opératoire nous avons essayé de condenser le tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum avec l'alpha-chloro-bêta-anilino-acroléine ainsi qu'avec son homologue bromé. Ces condensations s'opèrent déjà à froid en donnant deux produits intermédiaires qui se dissolvent dans les solvants organiques avec une coloration violette et qui correspondent aux formules (IV) et (V)



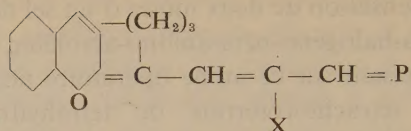
La courbe d'absorption (légère inclinaison vers $800 m\mu$) montre que les produits intermédiaires ont été souillés probablement par les colorants symétriques, qui ne peuvent pas être éliminés complètement par recristallisation, de sorte que l'analyse ne nous a pas permis de préciser si après recristallisation de l'anhydride acétique l'on obtient des composés acétylés ou des composés non acétylés, c. à d. si $A = H$ ou $-COCH_3$.

D'après une méthode analogue à celle employée par W. L. STEVENS⁽⁵⁾ pour le 4-formyltétrahydroxanthylum et qui consiste en un court chauffage à reflux avec un excès de carbonate de sodium, on peut éliminer l'anion, et l'on obtient ainsi les ω -aldéhydes libres (VI) et (VII). Ceux-ci se présentent sous forme de



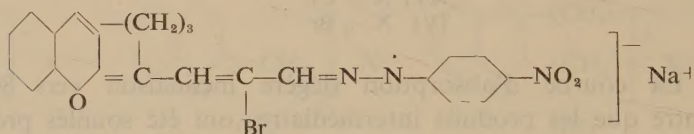
composés orangés, sublimables sous vide poussé. En présence de phénylhydrazines ou de sémicarbazide ils donnent les hydrazones et sémicarbazones correspondantes, mentionnées dans le Tableau I.

TABLEAU I



	X	P	point de fusion
(VIII)	Cl	=N-NH-C ₆ H ₅	143°
(IX)	Cl	=N-NH-CO-NH ₂	191°
(X)	Br	=N-NH-C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	153°
(XI)	Br	=N-NH-CO-NH ₂	184°

La p-nitrophénylhydrazone (X) se dissout en bleu-violet dans une lessive de soude alcoolique en donnant le sel de sodium (XII).



(XII)

B. SELS D'ARYLAMINOVINYLENECARBENIUM

Plusieurs brevets ⁽⁹⁾ soulignent l'importance des produits de condensation d' ω -aldéhydes et de diamines comme sensibilisateurs pour les émulsions à l'halogénure d'argent. Ces colorants anilino-vinylés (sels d'arylamino-vinylène-carbénium ou hémicyanines) ⁽¹⁰⁾, sont caractérisés par la présence du groupe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$.

F. M. HAMER et J. D. KENDALL ⁽¹⁰⁾ ont enrichi ces classes de colorants par des azacyanines qui se distinguent des cyanines polyméthiques par la présence dans leur chaîne méthinique d'un ou de deux atomes d'azote. Ces édifices peuvent être obtenus par

⁽⁹⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., BF. 811.990 (prior. Allemagne 24.10.35); DRP. 723.314 (déposé le 11.7.39); DRP. 866.706 (déposé le 11.11.50); ILFORD LTD., BP. 562.567 (déposé le 1.1.43); GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN N. V., BP. 640.094 (déposé le 14.3.47); BB. 482.670 (prior. Angleterre 29.5.47); KODAK Ltd., BP. 533.425 (déposé le 9.5.39 et le 15.12.39).

⁽¹⁰⁾ voir: C. E. K. MEES, « *The Theory of the Photographic Process* » (Macmillan, New York, 1954).

condensation des composés ω -acétanilinovinyliques ou des sels méthylmercaptocarbénium avec un corps tel que l'hydrazine, l'acétamidine, la benzamidine, la guanidine ou l'urée.

Dans le présent article nous nous sommes limités à la préparation de quelques colorants anilinovinyliques.

O. BURGER ⁽⁶⁾ a réussi la préparation d'une série d'anilides du noyau tétrahydroxanthylum dans lequel l'influence exercée sur la coloration par divers substituants apparaît clairement. Aux dépens du tétrachloroferrate de 4-formyltétrahydroxanthylum et de différentes amines aromatiques il a obtenu les colorants (XIII), (XIV), (XV) et (XVI), mentionnés dans le Tableau II.

TABLEAU II

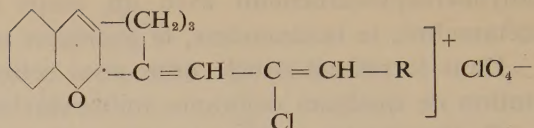
	$ \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{---C} = \text{CH} - \text{R} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{---C} = \text{CH} - \text{R} \end{array}} \right] ^+ \text{FeCl}_4^- $	
	R	couleur dans l'acide acétique
(XIII)	$ \text{---NH---} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	orangée
(XIV)	$ \text{---NH---} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---NO}_2 \end{array} $	rouge-orangé
(XV)	$ \text{---NH---} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	rouge-bleu
(XVI)	$ \text{---NH---} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $	violette

Alors que dans les sels colorés on voit nettement l'effet bathochrome de l'auxochrome se trouvant en position para du groupe ---NH--- , on a constaté que les colorants basiques correspondants, obtenus par élimination d'une molécule d'acide, sont tout au plus rouge-orangé.

Dans nos condensations (Tableau III) nous ne nous sommes pas adressés à l' ω -aldéhyde (VI) mais bien à sa sémicarbazone (IX), que nous avons copulée au sein de l'alcool éthylique absolu avec l'amine aromatique correspondante ⁽¹¹⁾. La transformation en colorants salins s'opère en traitant la solution alcoolique refroidie

⁽¹¹⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., DRP. 725.291 (déposé le 10.12.37).

TABLEAU III



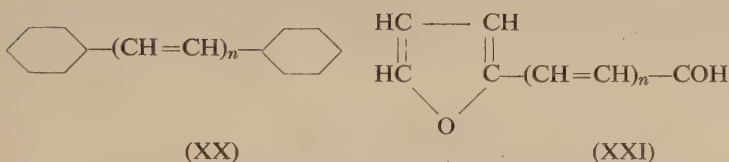
	R	λ max. et couleur dans le nitrobenzène
(I)		595, 625 μ (bleu-violet)
(XVII)		650 mμ (bleue)
(XVIII)		630 mμ (bleue)
(XIX)		680 mμ (bleu-vert)

par l'acide perchlorique dilué. Les sels colorés obtenus se dissolvent avec une couleur allant du bleu au bleu-vert. En les traitant par du carbonate de sodium on élimine l'anion et les colorants basiques ainsi obtenus sont tous rouge-orangé. Cette régression marquée de la couleur peut s'expliquer par le fait que dans les sels colorés l'atome de carbénium remplit la fonction d'un puissant capteur d'électrons (chromophore) tandis que le groupe arylamino, $(-NH-R-)$ optiquement très actif, forme l'auxochrome (donneur d'électrons). Dans les bases libres par contre le chromophore est un groupe capteur d'électrons assez faible $(-HC=N-R)$ et comme auxochrome on ne dispose que d'un donneur d'électrons faible : l'atome d'oxygène du cycle.

Les nouveaux anilino-vinylènes montrent clairement que l'introduction d'une double liaison nouvelle produit le déplacement bathochrome prévu. On peut trouver également des couleurs bleues et bleu-verdâtre à partir des sels d'arylamino-vinylène-carbénium dans des composés possédant une double liaison en moins, tels que les colorants dérivés de l' ω -aldéhyde de la 10-méthyl-9-méthylène-dihydroacridine ⁽¹²⁾. Le noyau de méthyl-acridine se révèle donc supérieur au noyau de tétrahydroxanthylum en ce qui concerne l'effet bathochrome.

C. CONDENSATION DU SEL DE TETRAHYDROXANTHYLIUM AVEC DES POLYENEALDEHYDES

K.W. HAUSSER, R. KUHN, A. SMAKULA et KH. KREUCHEN⁽¹³⁾, ainsi que J. SCHMITT⁽¹⁴⁾ et W. KÖNIG⁽¹⁵⁾ ont approfondi le domaine des homologues vinyliques des composés diphényliques (XX) et furyliques (XXI). Des mesures d'absorption dans ces séries homologues il résulte que l'effet bathochrome obtenu par l'introduction d'une double liaison est minime et que la différence des maxima d'absorption se réduit en fonction de n . Si lors de la transformation de (XX, $n = 1$) en (XX, $n = 2$) nous avons encore un saut de $33 m\mu$, nous constatons que celui-ci tombe à $20 m\mu$ dans le passage de $n = 6$ à $n = 7$ et qu'il ne comporte plus que $9 m\mu$ par groupement vinyllène lors du passage de $n = 11$ à $n = 15$.



Ces séries manifestement convergentes peuvent être comparées aux colorants cyanines où l'action des doubles liaisons atteint des valeurs réellement supérieures, voisines de $100 m\mu$ ⁽¹⁶⁾.

La classe intermédiaire de colorants qui ne renferment d'une part que de très faibles auxochromes et d'autre part un capteur d'électrons puissant, tel que l'atome carbénium, est illustrée par P. HEGERSWEILER⁽¹⁷⁾. Cet auteur a préparé la série convergente donnée dans le Tableau IV.

De même les colorants que nous avons préparés en condensant le tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum avec des aldéhydes homologues dérivés du furfurol, présentent clairement une convergence dont la chute semble toutefois beaucoup moins rapide. Des données du Tableau V il ressort que la différence (XXII) - (XXIII)

⁽¹²⁾ H. RIKLI, *Dissertation* (Zürich, 1945).

⁽¹³⁾ K. W. HAUSSER, R. KUHN, A. SMAKULA et K. H. KREUCHEN, *Z. phys. Chem.*, **29 B**, 378 (1935).

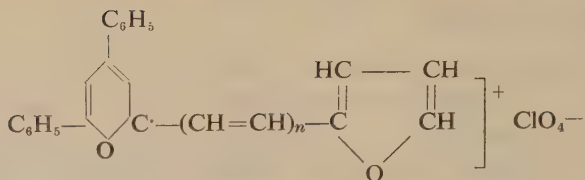
⁽¹⁴⁾ J. SCHMITT, *Liebigs Ann. Chem.*, **547**, 270 (1941).

⁽¹⁵⁾ W. KÖNIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **58**, 2559 (1925).

⁽¹⁶⁾ cfr., K. MEYER dans E. STENGER et H. STAUBE, « *Fortschritte der Photographie* » (Akad. Verlagsges., Leipzig, 1938) p. 221.

⁽¹⁷⁾ P. HEGERSWEILER, *Dissertation* (Basel, 1949).

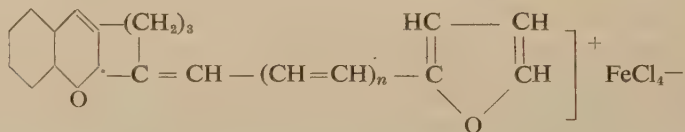
TABLEAU IV



n	1	2	3	4	5	6	7
max. d'absorption en $m\mu$	500	540	575	595	610	620	(627)
différence en $m\mu$	40	35	20	15	10	7	

est de 57 $m\mu$, alors que pour le passage de (XXIII) à (XXIV) elle ne comporte que 48 $m\mu$ et pour (XXX; $n = 4$) à (XXXI; $n = 6$) 25 $m\mu$.

TABLEAU V



	n	λ max. dans l'acide acétique ($n = 0-2$) et l'acétone ($n = 3-6$)	$\Delta \lambda$ en $m\mu$
(XXII)	0	530 $m\mu$	57
(XXIII)	1	587 $m\mu$	48
(XXIV)	2	635 $m\mu$	(30)
(XXXII)	3	(665 $m\mu$)	(25)
(XXX)	4	(690 $m\mu$)	(15)
(XXXIII)	5	(705 $m\mu$)	(10)
(XXXI)	6	(715 $m\mu$)	

(18) L. RUTTER, *Nature*, **161**, 435 (1948).

Nous avons également synthétisé les colorants dérivés du furylheptatriénale et du furylundécapentaénale (Tableau V, (XXXII) et (XXXIII), $n = 3$ et 5). Il ne nous était cependant pas possible d'obtenir ces furylpolyméthines à l'état pur et nous avons en effet pu indiquer à l'aide de la chromatographie sur papier d'après la méthode de RUTTER ⁽¹⁸⁾ la présence d'autres colorants, vraisemblablement homologues, qui ne sont pas éliminés lors de la recristallisation.

W. L. STEVENS ⁽⁵⁾ en condensant le sel de tétrahydroxanthylum avec le benzaldéhyde, l'aldéhyde cinnamique et le phénylpentadiénal a obtenu les colorants (XXV), (XXVI) et (XXVII) mentionnés dans le Tableau VI avec leur couleur de dissolution dans l'alcool méthylique. Nous avons complété cette série en nous adressant aux produits de condensation du phénylpentatriénal (XXVIII) et du phénylundécapentaénal (XXIX). L'analyse optique, à laquelle ces colorants n'ont pas encore été soumis, nous dira si cette série sera convergente ou non.

TABLEAU VI

$$\left[\text{Pyrylium ring} - \text{C} = (\text{CH})_n - \text{Cyclohexyl} \right]^+ \text{FeCl}_4^-$$

	n	couleur dans l'alcool méthylique
(XXV)	1	jaune
(XXVI)	3	rouge-violacé
(XXVII)	5	bleue
(XXVIII)	7	bleu-vert
(XXIX)	11	verte

Un d'entre nous (L. R.) témoigne sa vive reconnaissance à M. le professeur A. VAN DORMAEL et M. R. STEVENS, Dr. Sc., de la S. A. Photo-Produits Gevaert à Mortsels (Belgique) pour la documentation mise à sa disposition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A) Matières premières

1) Tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum

Ce produit a été obtenu d'après les indications de BORSCHÉ et GEYER ⁽⁷⁾.

2) *Dibromoacroléine-acetal*

Nous avons synthétisé ce dérivé aux dépens de la dibromoacroléine selon GRARD ⁽¹⁹⁾.

3) *Propargylacétal*

La préparation de ce produit se fait d'après la méthode de REITZENSTEIN et BÖNITSCH ⁽²⁰⁾.

4) *Chlorhydrate du dianilide de l'aldéhyde malonique*

La méthode de préparation du dianilide est donnée par CLAISEN ⁽²¹⁾.

5) *Acides mucochlorique et mucobromique*

Ces acides sont décrits par SIMONIS ⁽²²⁾.

6) *α -Chloro (ou bromo)- β -anilinoacroléine-anile et α -chloro (ou bromo)- β -anilinoacroléine*

Pour la préparation de ces produits voir DIECKMANN et PLATZ ⁽²³⁾.

B) *Colorants*

Les spectres d'absorption ont été enregistrés dans un spectrophotomètre Beckmann D. U. Aucun point de fusion n'a été corrigé. Le chiffre, qui se trouve à côté de la coloration de dissolution dans l'acétone, correspond au numéro de la couleur du disque coloré à 24 échelons d'Ostwald ⁽²⁴⁾.

1) *Condensation avec l' α -chloro- β -anilino-acroléine (IV)*

1,15 g d' α -chloro- β -anilino-acroléine en suspension dans 10 cm³ d'anhydride acétique sont versés dans une solution de 2,4 g de tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum dans 6 cm³ d'anhydride acétique. La couleur de la solution vire du rouge-brun au violet, tandis que la température s'élève à 33°C. Après refroidissement on obtient un produit solide sous forme de cristaux bleu-foncé à éclat métallique, qui sont lavés à l'éther et séchés. Après recristallisation de l'anhydride acétique (0.5 g dans 10 cm³) le composé obtenu se décompose à 204°C.

Rendement : 3 g (80%).

Couleur de dissolution : acétone : violette ⁽¹³⁾; pyridine : rouge-orangé; acide sulfurique concentré : rouge-violet.

L'eau chaude dissout le composé avec une coloration jaune, qui traduit l'élimination d'une môle d'acide. Cette même transformation s'opère en présence d'une grande quantité d'acétone. La substance présente dans l'acide acétique des maxima d'absorption vers 595 m μ et 625 m μ .

⁽¹⁹⁾ A. GRARD, *Ann. Chim. Phys.*, [10] **13**, 337 (1930).

⁽²⁰⁾ F. REITZENSTEIN et G. BÖNITSCH, *J. prakt. Chem.*, [2] **86**, 34 (1912).

⁽²¹⁾ L. CLAISEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **36**, 3664 (1903).

⁽²²⁾ H. SIMONIS, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **32**, 2084 (1899).

⁽²³⁾ W. DIECKMANN et L. PLATZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **37**, 4638 (1904).

⁽²⁴⁾ A. MÜLLER, « *Die moderne Farbenharmonielehre* » (Chromos, Winterthur, 1948).

2) *Hydrolyse en aldéhyde (VI)*

4,3 g du produit anilinovinyle (IV) sont mis en suspension dans 60 cm³ d'alcool éthylique et chauffés à reflux, pendant 20 minutes, en présence de 6 g de carbonate de sodium anhydre. La solution violette vire au rouge-orangé.

Après refroidissement de la solution on essore le carbonate de sodium et l'hydroxyde de fer, on lave le précipité plusieurs fois à l'alcool chaud et on concentre le filtrat jusqu'aux 2/5 de son volume. Après addition de 5 cm³ d'eau, on laisse reposer durant une nuit. L'aldéhyde précipite partiellement sous forme d'aiguilles cristallines feutrées, et partiellement sous forme d'une masse visqueuse.

Après séparation mécanique des cristaux, ceux-ci sont lavés dans un peu d'alcool glacé, séchés et sublimés sous vide élevé (0,001 mm) à une température du bain d'air de 105°C. Le composé se présente sous forme de petits cristaux rouge-foncé possédant un point de décomposition de 122°C. Dans les solvants organiques usuels le composé se dissout en rouge-orangé. L'addition d'acide acétique glacial provoque la formation de sels colorés : virage au rouge foncé.

Analyse : C₁₆H₁₃O₃Cl (312,5)

trouvé : C% 71,02 H% 4,89; calculé : C% 70,58 H% 4,78.

3) *Préparation de la phénylhydrazone (VIII)*

La partie huileuse de l'aldéhyde (VI) est reprise par le benzène. Après évaporation partielle du solvant l'aldéhyde est précipité par l'alcool méthylique sous forme d'une résine, qui se solidifie par malaxage avec l'éther.

La purification est poursuivie sous forme de phénylhydrazone. A cet effet on dissout 0,5 g de l'aldéhyde pulvérulent impur dans 5 cm³ d'alcool méthylique. A cette solution on ajoute 5 cm³ d'une solution de phénylhydrazine à 10% dans l'alcool méthylique. Après addition d'une goutte d'acide chlorhydrique concentré la solution est évaporée sur le bain-marie. Après refroidissement et cristallisation on obtient des cristaux d'un rouge clair, qui après recristallisation de l'alcool éthylique (0,35 g dans 20 cm³) possèdent un point de fusion vers 143°C.

4) *Préparation de la sémicarbazone (IX)*

1 g de l'aldéhyde pulvérulent impur (VI) est dissous dans 8 cm³ de pyridine et additionné à une solution de 1 g de chlorhydrate de sémicarbazide dans 3 cm³ d'eau. Après quelques heures des cristaux brun-clair (0,37g) précipitent; ils sont recristallisés de l'alcool éthylique (0,1 g dans 10 cm³); point de fusion : 191°.

5) *Condensation avec l' α -bromo- β -anilinoacroléine (V)*

1,2 g (5 millimoles) d' α -bromo- β -anilinoacroléine sont dissous au bain d'eau vers 50°C dans 4 cm³ d'anhydride acétique et 2 cm³ d'alcool éthylique. Cette solution est additionnée à 1,9 g (5 millimoles) de tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum en solution dans 5 cm³ d'anhydride acétique. La couleur vire immédiatement au bleu-violet.

Après refroidissement des cristaux d'un bleu clair à éclat métallique précipitent. Ils sont lavés dans un mélange éther-alcool (1/1) et recristallisés de l'acide acétique (0,2 g dans 4 cm³); point de décomposition : 198°C.

Couleur de dissolution : acétone : violette ⁽¹³⁾; pyridine : rouge-orangé; acide sulfurique concentré : rouge-violet.

Le composé se dissout dans l'eau chaude avec une coloration jaune de paille. Dans un excès d'acétone une molécule d'acide est éliminée et la colo-

ration vire au jaune. Maxima d'absorption du composé dans l'acide acétique : 590 $m\mu$ et 620 $m\mu$.

6) *Préparation d'aldéhyde libre (VII)*

Une solution de 8,2 g du produit intermédiaire (V) et 10,5 g de carbonate de sodium anhydre dans 60 cm^3 d'alcool éthylique est chauffée au bain-marie jusqu'à ce que la coloration violette vire au rouge-orangé (15 à 20 minutes environ).

Après filtration, on extrait le résidu par 40 cm^3 d'alcool à reflux et les filtrats combinés sont traités par 150 cm^3 d'eau. L'aldéhyde se sépare sous forme d'une masse spongieuse rouge-orangé. Elle peut être pulvérisée après séchage. Rendement : 1,7 g.

L'aldéhyde peut être recristallisé de la pétroléine (point d'ébullition : 60-90°C; 0,1 g dans 10 cm^3) et se présente sous le microscope sous forme de très fines aiguilles rouge-orangé. La couleur de dissolution dans les solvants usuels est le jaune-orangé, que les acides font passer au rouge-orangé par suite de la salification.

Point de fusion : 124-125°C.

La substance est séchée pour analyse sous vide élevé sur P_2O_5 , durant 4 heures à 40°C.

Analyse : $C_{16}H_{13}O_2Br$ (316)

trouvé : Br% 24,80; calculé : Br% 25,21.

7) *Préparation de la nitrophénylhydrazone (X)*

0,5 g de l'aldéhyde pulvérulent (VII) dissous dans 10 cm^3 d'alcool méthylique à chaud sont additionnés à une solution de 0,25 g de p-nitrophénylhydrazine dans 5 cm^3 d'acide acétique à 50%. Après refroidissement et précipitation on obtient une poudre rouge qui, dans l'acétone, se dissout en orangé. Rendement : 0,25 g. Par recristallisation du benzène la nitrophénylhydrazone, éventuellement en poudre, est reprécipitée. Point de fusion : 153°C.

Le composé se dissout dans une solution alcoolique de soude caustique en donnant un sel de sodium à coloration bleu-violet.

8) *Préparation de la sémi-carbazone (XI)*

1 g de chlorhydrate de sémi-carbazide est broyé avec 1,5 g d'acétate de sodium cristallisé et additionné de 10 cm^3 d'alcool méthylique. On sépare le chlorure de sodium précipité par filtration.

6 cm^3 du filtrat sont additionnés de 1 g d'aldéhyde (VII) en poudre dissous dans 15 cm^3 d'alcool méthylique.

Après concentration de l'alcool jusqu'à environ 5 cm^3 , sous une pression de 60-70 mm, des cristaux rouge-orangé se séparent par cristallisation. Point de fusion (après recristallisation de l'alcool éthylique; 0,1 g dans 10 cm^3) : 184°C.

Analyse : $C_{17}H_{16}O_2N_3Br$ (374)

trouvé : $N_2\%$ 10,82; calculé : $N_2\%$ 11,20.

9) *Condensation avec la p-nitro-aniline (XVII)*

0,32 g de la sémi-carbazone (IX; 1 millimôle) sont dissous au bain-marie dans 10 cm^3 d'alcool éthylique absolu. A cette solution on ajoute 0,17 g (calculé 0,14) de p-nitraniline dans 3 cm^3 d'alcool éthylique et on chauffe à ébullition pendant 10 minutes. La transformation en perchlorate s'effectue par addition au produit de réaction d'un mélange de 1 cm^3 d'une solution

aqueuse d'acide perchlorique à 60% et de 1 cm³ d'alcool éthylique. Après quelque temps la solution se colore en vert-foncé. On l'abandonne durant 3 à 4 heures. On sépare ensuite un précipité bleu-foncé (0,35 g = 75%) et on le lave à fond dans l'éther. Il peut être recristallisé de l'anhydride acétique.

Couleur de dissolution : acétone : bleue ; pyridine : rouge-orangé ; acide sulfurique concentré : jaune sale.

Maximum d'absorption dans le nitrobenzène vers 650 m μ .

Pour obtenir la base du colorant, on met en suspension 0,25 g du sel coloré bleu dans 6 cm³ de toluène, et après addition de 0,25 g de carbonate de sodium on chauffe jusqu'à ce que la coloration bleue vire au rouge. Le carbonate en excès est séparé par filtration à chaud. Après refroidissement, le filtrat donne une quantité minime de cristaux feutrés à couleur de cyclamen. On recristallise de 5 cm³ d'acétone. Point de fusion : 178°C. La couleur de dissolution est rouge-orangé dans les solvants usuels. Pour l'analyse la substance est séchée sous vide élevé pendant 4 heures à 20°C.

Analyse : C₂₂H₁₇O₃N₂Cl (398)

trouvé : Cl % 9,03 ; calculé : Cl % 9,10.

10) Condensation avec la *p*-anisidine (XVIII)

0,48 g de la sémi-carbazone (IX; 1,5 millimôle) et 0,2 g de *p*-anisidine sont chauffés à reflux pendant 10 minutes, en présence de 15 cm³ d'alcool éthylique absolu. Pour obtenir le sel coloré, on traite la solution filtrée (rouge foncé) par 1,5 cm³ d'une solution d'acide perchlorique à 60% dans 1,5 cm³ d'alcool éthylique.

Après quelques heures de repos dans le froid 0,2 g (28%) d'une poudre bleu foncé précipitent de la solution verte.

Point de fusion (après recristallisation de l'anhydride acétique; 0,15 g dans 4 cm³) : 200-202°C. Comme il ressort de l'analyse il n'y a pas eu d'acétylation pendant la cristallisation.

Couleur de dissolution : acétone : bleu-violet ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ; pyridine : rouge-orangé ; acide sulfurique concentré : jaune foncé.

Une grande quantité d'acétone dissout le composé avec une coloration jaune à la suite de l'élimination d'une molécule d'acide. Pour l'analyse le composé est séché sur P₂O₅, pendant 4 heures à 40°C.

Analyse : C₂₃H₂₁O₆NCl₂ (482)

trouvé : Cl% 14,40 ; calculé : Cl% 14,51.

Maxima d'absorption dans le nitrobenzène : vers 630 et 750 m μ .

11) Condensation avec la benzidine (XIX)

On dissout 0,4 g de benzidine et 0,6 g de sémicarbazone (IX) dans 40 cm³ d'alcool éthylique absolu et on évapore l'alcool sur bain-marie jusqu'à environ 20 cm³.

Après addition de 2 cm³ d'une solution aqueuse d'acide perchlorique à 60% et quelques heures de repos dans la glacière (—15°C) on obtient 0,45 g (30%) d'une poudre bleu foncé qui peut être recristallisée de l'anhydride acétique.

Couleur de dissolution : acétone : vert bleuâtre ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ; pyridine : rouge-orangé ; acide sulfurique concentré : jaune sale.

Maximum principal (dans le nitrobenzène) vers 680 m μ . Maximum secondaire (dans le nitrobenzène) vers 875 m μ .

La base du colorant peut être obtenue par hydrolyse des sels colorés (0,45 g) dans l'alcool ; on filtre, concentre la solution alcoolique et précipite par l'eau. On peut également opérer l'hydrolyse par le carbonate de sodium

dans le toluène. Dans ces deux cas on n'obtient toutefois qu'une quantité minime de la base. Celle-ci se dissout dans l'acétone en rouge-orangé; les acides régénèrent des sels bleu-vert. Le di-perchlorate (XV) se présente sous forme de petits cristaux, à point de fusion : 138°C.

Analyse : $C_{14}H_{34}O_2N_2Cl_2$ (693)

trouvé : Cl% 10,31; calculé : Cl% 10,23.

12) Condensation avec le furfural (XXII)

1,9 g (4 millimôles) de tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum sont dissous au bain-marie dans 3 cm³ d'anhydride acétique et 12 cm³ d'acide acétique glacial. L'addition de 0,7 g de furfural (excès minime) provoque un virage du rouge-violet au rouge foncé.

La solution est chauffée pendant 10 minutes à 50°C. Après refroidissement des cristaux rouge-foncé à reflet métallique précipitent. Après lavage à l'acide acétique et à l'éther les cristaux sont recristallisés de l'acide acétique (0,1 g dans 30 cm³). Point de fusion : 173°C. Rendement : 1,7 g (74%).

Couleur de dissolution : acétone : rouge-orangé ⁽⁸⁾; pyridine : jaune; acide sulfurique concentré : vert-brunâtre.

Maximum d'absorption de la substance dans l'acide acétique : vers 530 m μ .

Analyse : $C_{18}H_{15}O_2Cl_4Fe$ (461)

trouvé : C% 47,07 et 47,08; calculé : C% 46,85.

H% 3,44 et 3,29; H% 3,25.

13) Condensation avec la furylacroléine (XXIII)

0,95 g (2,5 millimôles) de tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum sont dissous au bain-marie dans 6 cm³ d'acétate d'éthyle et additionnés de 0,3 g de furylacroléine dans 3 cm³ du même solvant. La température de la solution s'élève de 50 à 60°C environ. La prise en masse s'effectue après refroidissement. Le rendement du produit brut, lavé à l'acide acétique et à l'éther, est de 0,92 g (75%).

Le produit recristallisé de l'o-dichlorobenzène (0,25 g dans 3 cm³) se présente sous forme de cristaux verts à reflet métallique. Point de fusion : 202°C.

Couleur de dissolution : acétone : violet rougeâtre ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾; pyridine et eau : jaune pâle; acide sulfurique concentré : violet sale.

Pour l'analyse il est séché sous vide élevé pendant 10 heures à 110°C.

Analyse : $C_{20}H_{17}O_2Cl_4Fe$ (487)

trouvé : C% 49,82 et 49,73; calculé : C% 49,32.

H% 3,81 et 3,73; H% 3,52.

Maximum d'absorption du composé dans l'acide acétique : 587 m μ .

14) Condensation avec le furylpentadiénale (XXIV)

1,9 g (5 millimôles) du sel de tétrahydroxanthylum sont dissous dans 10 cm³ d'acétate d'éthyle par léger chauffage. Après addition d'une solution de 0,7 g de furylpentadiénale dans 4 cm³ d'acétate d'éthyle il y a prise en masse rapide.

Les cristaux d'un vert-noir à reflet de laiton sont essorés et lavés successivement à l'acide acétique glacial et à l'éther.

Rendement : 2,15 g (85%). On peut recristalliser de l'acide acétique glacial (0,17 g dans 100 cm³). Point de fusion : 197-198°C.

Couleur de dissolution : acétone : bleue; pyridine : jaune de moutarde; acide sulfurique concentré : rouge-violet.

Analyse : $C_{22}H_{19}O_2Cl_4Fe$ (513)

trouvé : C% 51,40 et 51,59; calculé : C% 51,50.

H% 4,02 et 3,88; H% 3,70.

Maximum d'absorption dans l'acide acétique : 635 m μ .

15) *Condensation avec le furylnonatétraénale (XXX)*

0,65 g III ($x = FeCl_4^-$) et 0,30 g d' α -furylnonatétraénale sont dissous dans 17 cm³ d'acétate d'éthyle. Après un court chauffage au bain d'eau la couleur vire au bleu-vert.

Après refroidissement le colorant précipite. Après essorage on recristallise de l'acide acétique glacial. Rendement : 0,65 g (71%). Point de fusion : au dessus de 250°C.

Couleur de dissolution dans l'acétone : bleu-vert.

Maximum d'absorption dans l'acide acétique : 710 m μ .

Analyse : $C_{26}H_{23}O_2Cl_4Fe$ (565)

trouvé : C% 55,52 et 55,64; calculé : C% 55,20.

H% 4,11 et 4,15; H% 4,10.

16) *Condensation avec le furylundécapentaénale (XXXI)*

Suivant le même mode opératoire on obtient à partir de 0,5 g III ($x = FeCl_4^-$) et 0,32 g furylundécapentaénale dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle une petite quantité (0,1 g) du colorant (XXXII) amorphe. Point de fusion : au dessus de 250°C. Couleur de dissolution dans l'acétone : vert-bleu.

Maximum d'absorption dans l'acide acétique : 735 m μ .

Analyse : $C_{30}H_{27}O_2Cl_4Fe$ (617)

trouvé : C% 57,90 et 57,85; calculé : C% 58,30.

H% 4,18 et 4,18; H% 4,40.

17) *Condensation avec le phénylheptatriénale (XXVIII)*

Une solution de 0,76 g (2 millimôles) de tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum dans 3 cm³ d'anhydride acétique est diluée par 6 cm³ d'acide acétique glacial. Après addition de 0,36 g de phénylheptatriénale et chauffage au bain-marie la solution se colore en bleu-vert et se solidifie pendant le chauffage.

Rendement en poudre foncée, d'un brun noirâtre : 0,85 g (77%). Après recristallisation de l'o-dichlorbenzène (0,45 g dans 10 cm³) on obtient des aiguilles avec reflet de bronze foncé. Point de fusion : 231°C.

Couleur de dissolution : acétone : bleu-vert (17); pyridine : jaune-verdâtre; acide sulfurique concentré : vert-foncé.

Pour l'analyse la substance est séchée dans le vide poussé pendant 6 heures à 80°C.

Analyse : $C_{26}H_{23}OCl_4Fe$ (547)

trouvé : C% 56,83; calculé : C% 57,13.

H% 4,26; H% 4,20.

18) *Condensation avec le phénylundécapentaénale (XXIX)*

0,76 g (2 millimôles) de tétrachloroferrate de tétrahydroxanthylum sont dissous dans un mélange de 3 cm³ d'anhydride acétique et 6 cm³ d'acide acétique. On ajoute par petites portions 0,5 g de phénylundécapentaénale pulvérisé et on chauffe jusqu'à environ 70°C. Après refroidissement 0,92 g (74%) d'une poudre foncée précipitent de la solution bleu-vert. Après essorage on recristallise 0,5 g du précipité dans 9 cm³ d'o-dichlorbenzène; poudre microcristalline, point de fusion : 262°C.

Couleur de dissolution : acétone : vert d'émeraude (²²); pyridine : rouge-orangé foncé; acide sulfurique concentré : vert-foncé.

Analyse: $C_{30}H_{27}OCl_4Fe$ (601)

trouvé: C% 59,95 et 59,66; calculé: C% 60,0.
H% 4,61 et 4,75; H% 4,5.

Institut für Farbenchemie,
UNIVERSITÄT BASEL (Schweiz)

*Medegedeeld aan de Vlaamse Chemische Vereniging
op 1 augustus 1956.*

LEBENS LAUF

Ich, Laurent Pierre Jules Roosens, wurde am 21. Juli 1923 als Sohn des Kaufmanns Jules Roosens und seiner Gattin Emma Roosens, geb. Everaert in Antwerpen (Belgien) geboren.

1930 siedelten meine Eltern nach Basel über, wo ich das städtische Realgymnasium durchlief und im Frühling 1943 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, wo ich mich dem Studium der Chemie, Mineralogie, Physik und physikalischen Chemie widmete. Das Studium an der Universität Basel wurde unterbrochen durch einen dreisemestrigen Aufenthalt an der Universität Löwen (Belgien), wo ich im dortigen « Laboratorium voor makromoleculaire Scheikunde » (Vorsteher : Prof. Dr. G. Smets) mein organisch-chemisches Practicum absolvierte.

Vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie der Universität Basel während der Zeit vom Herbst 1947 bis Ende 1949.

Tag der mündlichen Prüfung : 25. Mai 1950.

